

511,603

03 NOV 2004

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
20. November 2003 (20.11.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/095510 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 20/06, A61L 15/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/04945
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
12. Mai 2003 (12.05.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
102 21 176.0 13. Mai 2002 (13.05.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NESTLER, Gerhard [AT/AT]; Richtergasse 1/9, A-1070 Wien (AT). MÜLLER-ENGEL, Klaus, Joachim [DE/DE]; Bahnhofstrasse 82, 76297 Stutensee (DE). WICKEL, Stefan [DE/DE]; Rotwegshohl 5, 67281 Bissersheim (DE).
- (74) Anwalt: POHL, Michael; Reitstötter, Kinzebach & Partner (GbR), Ludwigplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LOW-ODOR HYDROGEL-FORMING POLYMERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG GERUCHSARMER HYDROGEL-BILDENDER POLYMERISATE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a low-odor hydrogel-forming polymer based on acrylic acid, comprising the following steps: a) producing a polymeric hydrogel by radically polymerizing, in an aqueous polymerization medium, a monomer composition containing at least 50 wt. % of acrylic acid, and transforming the hydrogel into a particulate hydrogel or into a hydrogel-forming powder, and optionally; b) treating the particulate hydrogel or the hydrogel-forming powder with a crosslinking-active substance having at least two functional groups that react with the carboxyl groups of the polymer. The invention is characterized in that acrylic acid used in step a) contains less than 400 ppm ethanoic acid and/or propionic acid. The invention also relates to the hydrogel-forming polymers obtained according to said method, and to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines geruchsarmen, Hydrogel-bildenden Polymerisats auf Basis von Acrylsäure, umfassend die folgenden Schritte: a) Herstellung eines polymeren Hydrogels durch radikalische Polymerisation einer wenigstens 50 Gew.-% Acrylsäure enthaltenden Monomerzusammensetzung in einem wässrigen Polymerisationsmedium und Überführen des Hydrogels in ein teilchenförmiges Hydrogel oder ein Hydrogel bildendes Pulver; und gegebenenfalls b) Behandeln des teilchenförmigen Hydrogels oder des Hydrogel bildenden Pulvers mit einer vernetzend wirkenden Substanz, die wenigstens zwei gegenüber den Carboxylgruppen des Polymerisats reaktive funktionelle Gruppen aufweist; dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt a) eingesetzte Acrylsäure weniger als 400 ppm Essigsäure und/oder Propionsäure enthält. Die Erfindung betrifft auch die nach dem Verfahren erhältlichen Hydrogel-bildenden Polymerisate und deren Verwendung.



WO 03/095510 A1

## Verfahren zur Herstellung geruchsarmer Hydrogel-bildender Polymerisate

### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung geruchsarmer Hydrogel-bildender Polymerisate auf Basis von Acrylsäure.

Wasserabsorbierende Polymerisate, die auch als Hydrogel-bildende Polymerisate oder Superabsorber (Superabsorbing Polymers, im Folgenden als SAP abgekürzt) bezeichnet werden, sind in der Lage, wässrige Flüssigkeiten unter Bildung eines Hydrogels zu absorbieren und damit zu binden. SAP finden daher insbesondere in Hygieneartikeln wie Windeln, Inkontinenzeinlagen und -hosen, Damenbinden und dergleichen zur Absorption von Körperflüssigkeiten Verwendung. Einen umfassenden Überblick über SAP, ihre Anwendung und ihre Herstellung geben F.L. Buchholz und A.T. Graham (Herausgeber) in "Modern Superabsorbent Polymer Technology", Wiley-VCH, New York, 1998.

Unter den SAP sind solche auf Basis von Acrylsäure eine besonders wichtige Stoffklasse. Diese enthalten in der Regel jedoch herstellungsbedingt eine große Menge an flüchtigen bzw. eluierbaren Bestandteilen, z.B. nicht umgesetzte Monomere (sogenannte Restmonomere) und hierunter insbesondere nicht umgesetzte Acrylsäure. Für die Anwendung der SAP in Hygieneartikeln, aber auch in Verpackungsmaterialien für Lebensmittel oder als Hilfsmittel im Agrobereich werden grundsätzlich niedrige Gehalte an flüchtigen und eluierbaren Stoffen angestrebt. Auch aus ökologischer Sicht ist eine Reduzierung dieser Bestandteile wünschenswert.

Vielfältige Versuche wurden unternommen, den Gehalt flüchtiger Restmonomere in SAP auf Basis von Acrylsäure zu verringern. Eine Übersicht findet sich z.B. in EP 372706. Vorgeschlagen wurden u.A. die Bestrahlung des SAP mit ultravioletem Licht (JP 62260906), die Zugabe von Aminen (JP-A 5040649) oder Sulfit bzw. Hydrogensulfit (US 4,306,955), die Extraktion mit hydrophilen organischen Lösungsmitteln oder mit superkritischem CO<sub>2</sub>, die Verwendung spezieller Initiator kombinationen, wie Redox-Initiatoren in Verbindung mit Azo-Initiatoren, oder die Verwendung von Mikroorganismen (US 4,742,114).

Aus der EP-A 372706 ist bekannt, dass Polymere auf Basis von Acrylsäure mit geringem Restmonomergehalt hergestellt werden können, wenn man eine wässrige Acrylsäure-Lösung einsetzt, die dadurch erhalten wurde, dass man zunächst eine Acrylsäure-Lösung mit einem molaren Überschuss an Base versetzt und nach einer Verweilzeit durch Zugabe weiterer Acrylsäure einen Neutralisationsgrad von 20 bis 100 % einstellt.

Aus der EP-A 574260 ist eine ähnliche Vorgehensweise bekannt, wobei man jedoch eine Acrylsäure einsetzt, die weniger als 1000 ppm  $\beta$ -Hydroxypropionsäure enthält. Die Acrylsäure wird zu diesem Zweck stets frisch destilliert.

Die im Stand der Technik beschriebenen Methoden verringern teilweise wirkungsvoll den messbaren Restmonomergehalt in SAP auf Basis von Acrylsäure. Dennoch weisen diese SAP häufig einen unangenehmen Geruch auf. Dieser vermindert zwar grundsätzlich nicht ihre wasserabsorbierenden Eigenschaften, führt aber insbesondere bei Einsatz in Hygieneartikeln zu einer verringerten Kundenakzeptanz.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung geruchsarmer Superabsorber bereitzustellen.

Die Anmelderin hat nunmehr in eigenen Untersuchungen herausgefunden, dass der unangenehme Geruch bei erhöhten Konzentrationen an Essigsäure und/oder Propionsäure in der bei der Polymerisation eingesetzten Acrylsäure auftritt. Vermutlich ist der Geruch auf flüchtige Derivate dieser Säuren oder Thermolyseprodukte der Derivate zurückzuführen. Diese Derivate entstehen vermutlich bei der Herstellung des SAP durch Reaktion dieser Säuren mit z.B. Thermolyseprodukten des SAP, mit mehrwertigen Alkoholen, wie sie zur Nachvernetzung eingesetzt werden, und/oder mit sonstigen, bislang nicht bekannten Nebenprodukten der SAP-Herstellung. Die Geruchsproblematik tritt verstärkt auf, wenn die Herstellung des SAP eine Oberflächennachvernetzung umfasst, bei der man das primär hergestellte Hydrogel-bildende Acrylsäure-Polymerisat mit einer vernetzend wirkenden Substanz behandelt, die wenigstens zwei gegenüber den Carboxylgruppen des Polymerisats reaktive funktionelle Gruppen, gegebenenfalls in latenter Form, aufweist. Die Geruchsproblematik tritt insbesondere dann auf, wenn zur Herstellung der SAP eine teil- oder vollständig neutralisierte Acrylsäure eingesetzt wird.

Die Anmelderin hat in diesem Zusammenhang herausgefunden, dass die oben erläuterte Aufgabe gelöst werden kann, wenn man zur Herstellung derartiger SAP eine Acrylsäure einsetzt, deren Gesamtgehalt an Essigsäure und Propionsäure weniger als 400 ppm beträgt.

Demnach betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines geruchsarmen, Hydrogel-bildenden Polymerisats auf Basis von Acrylsäure, umfassend die folgenden Schritte:

- a) Herstellung eines polymeren Hydrogels durch radikalische Polymerisation einer wenigstens 50 Gew.-% Acrylsäure enthaltenden Monomerzusammensetzung in einem wässrigen Polymerisationsmedium und Überführen des Hydrogels in ein teilchenförmiges Hydrogel oder ein Hydrogel bildendes Pulver; und gegebenenfalls
- b) Behandeln des teilchenförmigen Hydrogels oder des Hydrogel bildenden Pulvers mit einer vernetzend wirkenden Substanz, die wenigstens zwei gegenüber den Carboxylgruppen des Polymerisats reaktive funktionelle Gruppen, gegebenenfalls in latenter Form, aufweist;

dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt a) eingesetzte Acrylsäure einen Gesamtgehalt an Essigsäure und Propionsäure von nicht mehr als 400 ppm, vorzugsweise nicht mehr als 300 ppm und insbesondere nicht mehr als 200 ppm aufweist. Hier und im Folgenden sind alle ppm-Angaben Gewichtsanteile die auf Acrylsäure bezogen sind.

Acrylsäure mit einem Gesamtgehalt an Essigsäure und Propionsäure von nicht mehr als 400 ppm, vorzugsweise nicht mehr als 300 ppm und insbesondere nicht mehr als 200 ppm kann grundsätzlich durch Kristallisation von Acrylsäure mit einem höheren Gehalt an diesen Verunreinigungen hergestellt werden. Geeignete Verfahren zur Kristallisation von Acrylsäure sind aus der EP-A 616998, der EP-A 648520, der EP-A 730893, der EP-A 776875, der WO 98/25889 und der WO 01/77056 bekannt. Nach den dort beschriebenen Verfahren, insbesondere nach dem in WO 01/77056 beschriebenen Verfahren, kann man ausgehend von Rohacrylsäure eine Reiacrylsäure herstellen, welche die erfindungsgemäß einzuhaltenden Maximalkonzentrationen an Essigsäure und Propionsäure aufweist.

Für die Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren hat sich eine Acrylsäure bewährt, die durch eine ein- oder mehrstufige Kristallisation einer Roh-Acrylsäure mit einem Gesamtgehalt an Essigsäure und Propionsäure im Bereich von 0,05 bis 5 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 0,1 bis 3 Gew.-% gewonnen wurde. Die

Rohacrylsäure kann daneben noch weitere organische Verunreinigungen enthalten, die bei der Kristallisation ebenfalls weitgehend abgetrennt werden. Der Gehalt an diesen weiteren organischen Verunreinigungen wird in der Regel weniger als 3 Gew.-% betragen. Beispiele für weitere Verunreinigungen sind Diacrylsäure, aromatische Aldehyde wie Furfural und Benzaldehyd, weiterhin Allylacrylat, Acrolein, aliphatische Aldehyde, Maleinsäure und deren Anhydrid sowie Prozessinhibitoren wie Phenothiazin (Di-benzo-1,4-thiazin; PTZ) und 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (4-OH-TEMPO) oder vergleichbare Stabilisatoren, die der Acrylsäure häufig zur Stabilisierung zugesetzt werden.

Typische Rohacrylsäuren, die zur Kristallisation eingesetzt werden können, enthalten 70 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 97,0 bis 99,7 Gew.-% Acrylsäure, 0,05 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-% Essigsäure und Propionsäure, 0,005 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,1 Gew.-% aromatische Aldehyde, bis zu 5 Gew.-%, z.B. im Bereich von 0,01 bis 3 Gew.-% Diacrylsäure, 0,001 bis 0,3 Gew.-%, insbesondere 0,005 bis 0,1 Gew.-% Prozessinhibitor, und bis 1 Gew.-%, z.B. 0,001 bis 1 Gew.-% sonstige organische Verunreinigungen, wobei alle Gewichtsangaben auf die Bruttozusammensetzung der Acrylsäure bezogen sind. Der Wassergehalt in Rohacrylsäuren beträgt in der Regel nicht mehr als 5 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 3 Gew.-%. Es ist jedoch auch möglich Acrylsäure mit einem höheren Wassergehalt zu einsetzen, z.B. bis 30 Gew.-%.

Zur Durchführung der Kristallisation überführt man die Rohacrylsäure in einen Kristallisator und kristallisiert unter Kühlen einen Teil der Acrylsäure aus. Diese wird von der Mutterlauge abgetrennt und anschließend zur weiteren Verarbeitung aufgeschmolzen oder in Wasser oder wässrigem Alkali gelöst. Vorzugsweise setzt man hierbei der Acrylsäure geringe Mengen eines Stabilisators, vorzugsweise eines Hydrochinons oder eines Hydrochinonmonoalkylethers wie Hydrochinonmonomethylether zu. Die Menge liegt in der Regel im Bereich von 10 bis 500 ppm und insbesondere im Bereich von 50 bis 300 ppm.

Gegebenenfalls kann man die so erhaltene Acrylsäure einer oder mehreren, z.B. 2, 3, 4, 5 oder 6 weiteren, aufeinanderfolgenden Kristallisationsstufen zuführen, bis der gewünschte Reinheitsgrad erreicht ist. Vorzugsweise arbeitet man dabei nach dem Gegenstromprinzip, d.h. die Mutterlauge der jeweiligen Kristallisationsstufe wird der jeweils vorangehenden Kristallisationsstufe zugeführt. Gegebenenfalls führt man vor der Isolierung der Acrylsäure noch weitere Reinigungsschritte durch.

Die bei der Kristallisation anfallende acrylsäurehaltige Mutterlauge kann zur Gewinnung weiterer Acrylsäure ebenfalls ein oder mehreren, aufeinanderfolgenden, weiteren Kristallisationsstufen zugeführt werden. Vorzugsweise arbeitet man dabei nach dem Gegenstromprinzip, d.h. das aus der Mutterlauge einer vorangegangenen Kristallisationsstufe, z.B. der ersten Kristallisationsstufe, gewonnene Kristallisat wird der zu kristallisierenden Acrylsäure der vorangegangenen Kristallisationsstufe, z.B. der in der ersten Stufe zu kristallisierenden Rohacrylsäure, zugeführt.

In einer alternativen Ausführungsform wird die bei der Kristallisation anfallende Mutterlauge, bei einer mehrstufigen Kristallisation vorzugsweise die in der 1. Stufe anfallende Mutterlauge, einer einfachen Destillation oder einer fraktionierenden Destillation zugeführt. Hierbei wird die Acrylsäure über Kopf abdestilliert und die schwerflüchtigen Verunreinigungen der Mutterlauge wie Maleinsäure(anhydrid) und Prozessinhibitoren werden als Sumpf ausgeschleust. Verfahren hierzu ist aus der WO 00/01657 bekannt auf die hiermit Bezug genommen wird. Zweckmäßigerweise führt man für eine einfache Destillation die Mutterlauge einem Fallfilmverdampfer zu. Die Mutterlauge kann dann einer anderen Verwendung oder der zu kristallisierenden Rohacrylsäure zugeführt werden.

Vorzugsweise führt man die Kristallisation in der jeweiligen Kristallisationsstufe so weit, dass wenigstens 20 Gew.-% und vorzugsweise wenigstens 40 Gew.-% der in der Rohacrylsäure enthaltenen Acrylsäure auskristallisiert sind. In der Regel wird man nicht mehr als 90 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 80 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 70 Gew.-% der in der jeweiligen Kristallisationsstufe eingesetzten Acrylsäure auskristallisieren, um eine hinreichende Reinigungswirkung zu erzielen.

Der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Kristallisator unterliegt an sich keiner Einschränkung. Als besonders geeignet haben sich Kristallisatoren erwiesen, deren Funktion auf der Bildung von Kristallen auf gekühlten Flächen beruht. Derartige Kristallisationsverfahren werden auch als Schichtkristallisation bezeichnet. Geeignete Apparate sind in der DE-OS 17 69 123, der DE-OS 26 06 364, der EP-A 218 545, der EP-A 323 377, der CH 645278, der FR 2668946, der EP-A 616998, der EP 638520 und der US 3,597,164 beschrieben.

Zur Schichtkristallisation wird die Rohacrylsäure mit den gekühlten Flächen des Wärmetauschers in Kontakt gebracht. Dabei kühlt man die Wärmetauscherflächen des Kristallisators vorzugsweise auf Temperaturen, die bis 40 K unterhalb der Schmelztemperatur des Acrylsäure in der Rohacrylsäure liegen. Bei Erreichen des ge-

wünschten Kristallisationsgrades wird der Abkühlvorgang beendet und die flüssige Mutterlauge abgeführt, z.B. durch Abpumpen oder Abfließen. Die Isolierung der gereinigten, kristallisierten Acrylsäure erfolgt in der Regel durch Aufschmelzen der kristallisierten Acrylsäure, z.B. durch Erwärmen der Wärmetauscherflächen auf eine Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur der Acrylsäure und/oder durch Zufuhr einer Schmelze gereinigter Acrylsäure. Hierbei fällt die gereinigte Acrylsäure als Schmelze an und wird als solche isoliert. Auch kann man die kristalline Acrylsäure in Wasser oder wässrigem Alkali lösen und die so erhaltene Lösung gegebenenfalls nach Zusatz eines Stabilisators direkt in der nachfolgenden Polymerisation einsetzen.

Als zusätzlichen Reinigungsschritt kann man bei der Schichtkristallisation beispielsweise ein Schwitzen der auf den Wärmetauscherflächen abgeschiedenen Kristallschicht durchführen. Hierbei wird die Temperatur der Kristallschicht etwas angehoben z.B. um 0,5 bis 5 K oberhalb der Schmelztemperatur, wobei bevorzugt die höher verunreinigten Bereiche der Kristallschicht abschmelzen und so eine zusätzliche Reinigungswirkung erzielt wird. Das Schweißprodukt wird dann der Mutterlauge zugeführt und mit dieser weiter verarbeitet. Auch kann man die Kristallschicht mit einer Reinigungsflüssigkeit, beispielsweise einer Schmelze von aufgereinigter Acrylsäure, behandeln.

Die zur Schichtkristallisation erforderliche Temperatur der Rohacrylsäure im Kristallisator hängt von ihrer Zusammensetzung ab. Die Obergrenze ist naturgemäß die Temperatur, bei der sich die bereits kristallisierte Acrylsäure mit der in der Mutterlauge enthaltenen Acrylsäure im Gleichgewicht befindet (Gleichgewichtstemperatur). Je nach Zusammensetzung des Rohprodukts liegt die Gleichgewichtstemperatur im Bereich von +5 bis +13,5 °C. Die Temperatur der zu kristallisierenden Säure liegt vorzugsweise im Bereich von 0 bis 13,5 °C und speziell im Bereich von 5 bis 12°C, wobei stark unterkühlte Schmelzen in der Regel vermieden werden. Insbesondere wird man bei der dynamischen Schichtkristallisation das Kühlmedium, das zur Abfuhr der Kristallisationswärme erforderlich ist, während des Kristallisationsvorgangs von etwa +5 bis -5 °C auf etwa -10 bis -25 °C abkühlen. Bei einer statisch durchgeführten Schichtkristallisation wird man vorzugsweise das Kühlmedium während des Kristallisationsvorgangs von einer Temperatur von anfangs +5 bis -15 °C auf etwa -15 bis -30 °C gegen Ende der Kristallisation abkühlen.

In einer Ausführungsform des Kristallisationsverfahrens führt man die Schichtkristallisation in Gegenwart von Impfkristallen durch. Dabei arbeitet man vorzugsweise so, dass man vor der Kristallisa-

tion diejenigen Flächen des Kristallisators, von denen aus während der Kristallisation Kristalle wachsen, mit einer Impfschicht aus Acrylsäure belegt. Die Impfkristalle können sowohl aus der zu reinigenden Rohacrylsäure als auch aus einer Schmelze von gereinigter Acrylsäure gewonnen werden. Beispielsweise kann man Impfkristalle auf den Flächen des Kristallisators, an denen das Kristallwachstum stattfinden soll, erzeugen, indem man einen Acrylsäure-haltigen Schmelzfilm auf diesen Flächen erzeugt und diesen anfriert, beispielsweise durch Kühlen auf eine Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur. Vorzugsweise erfolgt die Erzeugung der Impfkristalle durch Aufbringen eines Films aus einer Suspension von Acrylsäure-Kristallen in einer Acrylsäure-Schmelze und anschließendes Anfrieren dieses Films. Das Anfrieren erfolgt hier vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich der Gleichgewichtstemperatur. Eine derartige Suspension kann man erzeugen, indem man aus dem Rohprodukt oder einer Schmelze der gereinigten Acrylsäure eine geringe Menge an Kristallen durch Unterkühlung ausfriert. Vorzugsweise erzeugt man Impfkristalle in einer Menge von 0,1 bis 200 g/kg Schmelze und insbesondere im Bereich von 1 bis 100 g/kg Schmelze.

Die Kristallisation an Kühlflächen kann als dynamisches oder statisches Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise finden dynamische Verfahren Anwendung oder Kombinationen aus statischen und dynamischen Verfahren. Dynamische Verfahren sind aus den oben genannten Druckschriften bekannt. Statische Verfahren sind beispielsweise in der US 3,597,164, der EP 323377 und der FR 2668946 beschrieben, auf die hiermit Bezug genommen wird. Bei dem statischen Verfahren findet ein Stoffaustausch in der flüssigen Phase nur durch freie Konvektion statt (ruhende Schmelze).

Bei den dynamischen Verfahren der Kristallisation wird das zu kristallisierende Rohprodukt in einer strömenden Bewegung gehalten. Dies kann durch eine erzwungene Strömung in voll durchströmten Wärmeüberträgern erfolgen, wie z. B. in der DE 2606364 beschrieben, oder durch die Aufgabe eines Rieselfilms auf eine gekühlte Wand, wie es beispielsweise in der DE-AS 1769123 und der EP-A 218545 beschrieben wird, oder mittels bewegter Kühlflächen wie Kühlwalzen oder Kühlbänder. Vorzugsweise erfolgt die dynamische Schichtkristallisation in voll durchströmten Wärmeüberträgern, beispielsweise in außen gekühlten Rohren oder Rohrbündeln.

Bei den dynamischen Schichtkristallisationsverfahren, insbesondere solchen, die in voll durchströmten Wärmeaustauschern durchgeführt werden, geht man in der Regel so vor, dass man - gegebenenfalls nach Aufbringen der Impfkristallschicht auf den Wärmetauscherflächen des Kristallisators - die Rohacrylsäure mit den



gekühlten Wärmetauscherflächen in Kontakt bringt, beispielsweise indem man das Rohprodukt durch die gekühlten Rohre des Kristallisationsators strömen lässt. Hierbei kristallisiert Acrylsäure zumindest teilweise aus. In der Regel wird dieser Vorgang abgebrochen, wenn aufgrund der auskristallisierten Menge an Acrylsäure ein ausreichendes Durchströmen der Schmelze durch den Wärmetauscher gerade noch möglich ist. Hierzu entfernt man die flüssige Phase (Mutterlauge) und isoliert danach die kristallisierte Acrylsäure in der oben beschriebenen Weise, indem man gegebenenfalls nach einem weiteren Reinigungsschritt die Wärmetauscherflächen auf eine Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur der Acrylsäure erwärmt. Dieser Vorgang kann mehrmals wiederholt werden, bis die gewünschte Menge an Acrylsäure aus dem Rohprodukt auskristallisiert ist.

Die Kristallisation kann als Alternative zur Schichtkristallisation auch als Suspensionskristallisation durchgeführt werden. Bei der Suspensionskristallisation wird durch Kühlung der Rohacrylsäure eine Suspension von aufgereinigten Acrylsäurekristallen in einer an Verunreinigungen angereicherten Schmelze erzeugt. Die Acrylsäurekristalle können dabei unmittelbar in der Suspension (Schmelze) wachsen oder sich als Schicht auf einer gekühlten Wand abscheiden, von der sie anschließend abgekratzt und in der Restschmelze suspendiert werden. Die Kristallsuspension wird vorzugsweise während des Suspensionskristallisationsverfahrens bewegt, wozu insbesondere ein Umpumpen oder Rühren geeignet ist. Hinsichtlich der zur Kristallisation der Acrylsäure erforderlichen Temperaturen der Schmelze gilt das oben Gesagte.

Bei der Suspensionskristallisation erfolgt die Abfuhr der Wärme in der Regel durch indirekte Kühlung, beispielsweise über Kratzkühler, die mit einem Rührkessel oder einem Behälter ohne Rührwerk verbunden sind. Der Umlauf der Kristallsuspension wird hierbei durch eine Pumpe gewährleistet. Daneben besteht auch die Möglichkeit, die Wärme über Wände des Rührkessels mit wandgängigen Rührern abzuführen. Zur Wärmeabfuhr ist auch die Verwendung von Kühltaschenkristallisatoren geeignet, wie sie beispielsweise von der Fa. GMF (Gouda in Holland) hergestellt werden. Selbstverständlich kann man die Wärme auch durch Kühlung über herkömmliche Wärmeüberträger (bevorzugt Rohrbündel- oder Plattenwärmeüberträger) abführen. Geeignete Apparate für die Suspensionskristallisation sind z.B. in Chem.-Ing.-Techn. 57 (1985) Nr.2 S. 91-102 beschrieben.

Die Trennung des bei der Suspensionskristallisation anfallenden, mit Acrylsäure angereicherten Kristallisationsats von der an Acrylsäure abgereicherten Mutterlauge gelingt nach den hierzu bekannten Ver-

fahren der Fest-Flüssig-Trennung, beispielsweise durch Filtration, Sedimentieren und/oder Zentrifugieren. Bei einem ruhenden Kristallisat kann man die Mutterlauge auch entfernen, indem man sie ablaufen lässt. Die Kristallsuspension kann auch direkt in eine Waschkolonne überführt werden, wie es in dem Verfahren der WO 01/77056 beschrieben wird, insbesondere wenn die Kristallisation der Acrylsäure im Beisein von 0,2 bis 10 Gew.-%, speziell 0,6 bis 3 Gew.-% Wasser, bezogen auf die in der Rohsäure enthaltene Acrylsäure erfolgt.

Während und/oder nach der Fest-Flüssig-Trennung können weitere Verfahrensschritte zur Steigerung der Reinheit der Kristalle bzw. des Kristallkuchens vorgesehen werden. Vorzugsweise wird man nach dem Abtrennen der Kristalle von der Mutterlauge ein ein- oder mehrstufiges Waschen und/oder Schwitzen der Kristalle oder des Kristallkuchens durchführen. Als Waschflüssigkeit wird man vorzugsweise flüssige Acrylsäure einsetzen, deren Reinheit oberhalb derer der Mutterlauge liegt. Das Waschen kann in den hierfür üblichen Apparaten erfolgen, beispielsweise in Zentrifugen oder in Filternutschen oder Bandfiltern. Das Waschen kann ein- oder mehrstufig durchgeführt werden, wobei die Waschflüssigkeit vorzugsweise im Gegenstrom zum Kristallkuchen geführt wird. Bei einer mehrstufigen Kristallisation wird in besonders geeigneter Weise als Waschflüssigkeit für das Kristallisat einer jeweiligen Kristallisationsstufe, der Zulauf zu derselben Kristallisationsstufe eingesetzt. Bevorzugt liegt das Massenverhältnis von Waschflüssigkeit zu Kristallisat im Bereich von 0,1 bis 1, besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 0,6 kg Waschflüssigkeit zu kg Kristallisat.

Zur Aufreinigung des bei der Suspensionskristallisation anfallenden Kristallisats werden vorzugsweise Waschkolonnen eingesetzt, in denen das Kristallisat, vorzugsweise nach einer Voreindickung z. B. durch Filtration oder Sedimentation, im Gegenstrom zu einer Waschflüssigkeit geführt wird. Vorzugsweise wird das in die Waschkolonne überführte Kristallisat nicht mehr als 30 Gew.-%, z.B. 5 bis 30 Gew.-% restliche Schmelze, bezogen auf das Kristallisat enthalten. Bei der Aufreinigung in Waschkolonnen kann man kontinuierlich oder diskontinuierlich arbeiten. Als Waschflüssigkeit wird bevorzugt eine Schmelze des bereits gereinigten Kristallisats verwendet. Der Transport der Kristalle entgegen der Strömungsrichtung kann in üblicher Weise, z. B. mittels Schwerkraft, vorzugsweise jedoch mit erzwungenem Transport der Acrylsäurekristalle, z.B. durch mechanische Förderung oder durch hydraulische Kräfte (z. B. Strömungsdruckverluste beim Durchströmen des Kristallhaufwerks) erfolgen. Geeignete Waschkolonnen sind z.B. in Chem.-Ing.-Techn. 57 (1985) Nr.2 S. 91-102, Chem.-Ing.-

Techn. 63 (1991) Nr.9 S. 881-891, WO 99/06458, sowie in EP-A 97405, EP-A 305316, EP-A 191194, EP-A 193226, EP-A 373720, EP-A 398437, EP-A 920894, US 4735781, US 4787985, WO 00/24491 und WO 01/77056 beschrieben, auf die hiermit Bezug genommen wird. Die Temperaturdifferenz zwischen der in der Waschkolonne rückgeführten Acrylsäureschmelze und dem der Waschkolonne zugeführten Kristallisat wird häufig 2 bis 15 °C betragen und liegt insbesondere im Bereich von 2 bis 10 °C und speziell im Bereich von 2 bis 4 °C. Wegen weiterer Details hierzu sei auf den Stand der Technik insbesondere auf die WO 01/77056 verwiesen.

Alle der vorgenannten Kristallisationsverfahren können kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben und/oder miteinander kombiniert werden. Die bevorzugte dynamische Schichtkristallisation erfolgt vorzugsweise diskontinuierlich, insbesondere wenn sie in voll durchströmten Wärmeüberträgern, wie oben beschrieben, erfolgt. Vorzugsweise umfasst das zur Reinigung der Acrylsäure angewendete Kristallisationsverfahren wenigstens eine Schichtkristallisation.

Die nach Aufreinigung erhaltene Acrylsäure weist erfindungsgemäß einen Gesamtgehalt an Propionsäure und Essigsäure von nicht mehr als 400 ppm, insbesondere nicht mehr als 300 ppm und besonders bevorzugt nicht mehr als 200 ppm auf. Der Gehalt an sonstigen, von Wasser verschiedenen Verunreinigungen wie aromatischen Aldehyden, Prozessinhibitoren und sonstigen organischen Verunreinigungen, beträgt in der Regel nicht mehr als 500 ppm, insbesondere nicht mehr als 300 ppm und speziell nicht mehr als 200 ppm, wobei der Gehalt an aromatischen Aldehyden in der Regel nicht mehr als 20 ppm und speziell nicht mehr als 10 ppm beträgt. Insbesondere ist der Gehalt an von MEHQ verschiedenen Prozessinhibitoren  $\leq 10$  ppm. Der Gehalt an MEHQ und vergleichbaren Stabilisatoren liegt in der Regel im Bereich von 10 bis 300 ppm und insbesondere 50 bis 250 ppm.

Typische Rohacrylsäuren, die als Einsatzstoff für das Kristallisationsverfahren eingesetzt werden können, enthalten 80 bis 99,8 Gew.-%, insbesondere 98,0 bis 99,7 Gew.-% Acrylsäure, wenigstens 500 ppm, häufig 1000 ppm bis 5 Gew.-%, insbesondere 1000 ppm bis 1 Gew.-% aliphatische Carbonsäuren, speziell Essigsäure und/oder Propionsäure. Der Gehalt an aromatischen Aldehyden liegt in der Regel im Bereich von 0,005 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,1 Gew.-% z.B. 0,005 bis 0,8 Gew.-% Furfural und 0,001 bis 0,6 Gew.-% Benzaldehyd. Der Gehalt an Prozessinhibitor, z.B. PTZ und/oder 4-OH-TEMPO beträgt in der Regel 0,005 bis 0,3 Gew.-%, insbesondere 0,02 bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Bruttozusammensetzung der Rohacrylsäure. Daneben kann die zu

reinigende Acrylsäure auch weitere, die Polymerisation von Acrylsäure nachteilig beeinflussende organische Verunreinigungen, z.B. Diacrylsäure oder Allylacrylat, enthalten. Der Anteil an diesen weiteren Verunreinigungen wird in der Regel 5 Gew.-%, bezogen auf die Bruttozusammensetzung der Rohacrylsäure, nicht überschreiten und liegt z.B. im Bereich von 0,001 bis 3 Gew.-%. Der Anteil an Diacrylsäure hängt naturgemäß vom Alter, d.h. der Lagerzeit, der Acrylsäure ab und kann bis zu 5 Gew.-%, häufig bis 3 Gew.-% betragen. Er liegt häufig im Bereich von 0,02 bis 2 Gew.-%. Der Wassergehalt in Rohacrylsäuren beträgt in der Regel nicht mehr als 5 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 3 Gew.-%. Es ist jedoch auch möglich Acrylsäure mit einem höheren Wassergehalt zu einsetzen, z.B. bis 20 Gew.-%.

Geeignete Rohacrylsäuren sind bekannt und nach großtechnischen Verfahren durch katalytische Oxidation von C3-Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Propan, Propen und deren Mischungen erhältlich, wobei die Rohacrylsäure in bekannter Weise, z.B. durch fraktionierte Kondensation, Totalkondensation, durch Absorption in ein geeignetes Absorptionsmittel, z.B. in hochsiedende organische Lösungsmittel oder in Wasser, gefolgt von einer Trennung der Acrylsäure und des Absorptionsmittels, aus dem Reaktionsgas gewonnen wird (zur Gewinnung von Rohacrylsäure via Aufnahme in ein hochsiedendes, organisches Absorptionsmittel, z.B. durch Absorption in ein Gemisch aus Diphenylether und Diphenyl siehe DE-A 21 36 396, DE-A 43 08 087 sowie Ullmanns Encyclopedia of Ind. Chem. 5<sup>th</sup> ed. on CD-ROM, loc. cit.; zur Gewinnung von Rohacrylsäure via Absorption in Wasser siehe z.B. EP-A 511 111 und dort zitierte Literatur; zur Gewinnung von Rohacrylsäure durch Totalkondensation des Reaktionsgases und anschließende Destillation mit azeotropen Schleppern siehe beispielsweise DE-A 34 29 391 und JP-A 1124766; zur Gewinnung von Rohacrylsäure durch Extraktionsverfahren mit organischen Lösungsmitteln siehe z.B. DE-A 21 64 767, JP-A 58140039, US 3,553,261, US 4,219,389, GB 1,427,223, US 3,962,074 und DE 23 23 328; zur Gewinnung von Rohacrylsäure durch fraktionierende Kondensation siehe z.B. DE-A 197 40 253 und die ältere deutsche Patentanmeldung 10053086.9). Bevorzugte Rohacrylsäuren werden nach dem Verfahren der EP-A 511 111 sowie nach dem Verfahren der älteren deutschen Patentanmeldung 10053086.9 erhalten.

Die Herstellung des SAP auf Basis von Acrylsäure erfolgt in an sich bekannter Weise, wobei man zunächst durch radikalische Polymerisation einer wenigstens 50 Gew.-% Acrylsäure enthaltenden Monomerzusammensetzung in einem wässrigen Polymerisationsmedium ein Hydrogel herstellt. Unter wässrigem Polymerisationsmedium ver-

steht man hier sowohl wässrige Lösungen als auch Wasser-in-Öl-Emulsionen.

Als Polymerisationsverfahren kommen insbesondere die Lösungspolymerisation, d.h. die Polymerisation in homogener wässriger Phase, und die Suspensionspolymerisation in Betracht. Einen Überblick über die zur Herstellung von Hydrogelen auf Basis von Acrylsäure eingesetzten Polymerisationsverfahren geben F.L. Buchholz und A.T. Graham (Herausgeber) in "Modern Superabsorbent Polymer Technology", S. 69 bis 117 und dort zit. Literatur.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens führt man die Polymerisation als Lösungspolymerisation unter Ausnutzung des Trommsdorff-Norrish-Effektes (Gelpolymerisation) durch. Zu diesem Zweck wird eine wässrige, in der Regel 10 bis 70 gew.-%ige und vorzugsweise 20 bis 60 gew.-%ige wässrige Lösung einer Acrylsäure-haltigen Monomermischung, gegebenenfalls in Gegenwart einer geeigneten Pflropfgrundlage in Gegenwart einer Radikale bildenden Substanz polymerisiert.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Acrylsäure-haltige Monomermischung vorzugsweise in teil- oder vollständig neutralisierter Form eingesetzt, d.h. der Neutralisationsgrad aller Säuregruppen-tragenden Monomere liegt im Bereich von 20 bis 100 %, vorzugsweise im Bereich von 50 bis 100 %. Besonders bevorzugt setzt man die Monomermischung in einer wässrigen Lösung mit einem Neutralisationsgrad von 60 bis 100 % ein.

Als Neutralisationsmittel kommen Alkalimetallbasen, Ammoniak und/oder Amine in Betracht. Bevorzugt werden Alkalimetallbasen wie Natronlauge, Kalilauge, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat oder anderen Carbonaten oder Hydrogencarbonaten verwendet.

Vorzugsweise führt man die Polymerisation unter weitgehendem oder vollständigem Ausschluss von Sauerstoff durch, da Sauerstoff an sich und die in der Acrylsäure üblicherweise enthaltenen Stabilisatoren in Gegenwart von Sauerstoff die Polymerisationsreaktion stören. Vorzugsweise arbeitet man daher unter einer Inertgasatmosphäre. Als Inertgas wird insbesondere Stickstoff eingesetzt. Insbesondere hat es sich bewährt, die zu polymerisierende wässrige Monomerlösung bzw. das monomerhaltige wässrige Polymerisationsmedium vor und/oder während der Polymerisation im Schritt a) mit Inertgas zu spülen.

## 13

Die Polymerisation erfolgt in der Regel im Temperaturbereich von 0 °C bis 150 °C, vorzugsweise im Bereich von 10 °C bis 100 °C, und kann sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Wie üblich kann die Polymerisation auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.

Bezogen auf ihr Gesamtgewicht enthält die zu polymerisierende Monomermischung in der Regel:

- 50 bis 99,99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99,9 Gew.-% und insbesondere 80 bis 99,8 Gew.-% Acrylsäure als Monomer A,
- 0 bis 49,99 Gew.-%, insbesondere 0 bis 29,9 Gew.-% und insbesondere 0 bis 19,8 Gew.-% eines oder mehrerer mit Acrylsäure copolymerisierbarer, monoethylenisch ungesättigter Monomere B und
- 0,01 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 0,2 bis 3 Gew.-% wenigstens einer vernetzend wirkenden Verbindung C.

Hier und im Folgenden sind alle Gewichtsanteile auf das Gesamtgewicht aller zu polymerisierenden Monomere bezogen, wobei Gewichtsangaben von Säuregruppen-tragenden Monomeren, die auch als Salze vorliegen können, stets auf die Säureform bezogen sind.

Beispiele für geeignete Monomere B sind von Acrylsäure verschiedene Säuregruppen-tragende Monomere B1, z.B. monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren mit vorzugsweise 4 bis 8 C-Atomen wie Methacrylsäure, Ethacrylsäure,  $\alpha$ -Chloracrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure und Fumarsäure; Halbester von monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 vorzugsweise 4 bis 6 C-Atomen, z. B. von Maleinsäure wie Maleinsäuremonomethylester; monoethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren und Phosphonsäuren, beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxypropylsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure und Allylphosphonsäure und die Salze, insbesondere die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze dieser Säuren.

Bevorzugte Monomere B1 sind Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure oder Mischungen dieser Säuren. Der Anteil der Monomere B1 an der Gesamtmonomermenge

macht, sofern erwünscht, vorzugsweise 0,1 bis 29,9 und insbesondere 0,5 bis 19,8 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge aus.

Zur Optimierung von Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymerisate kann es sinnvoll sein, monoethylenisch ungesättigte Monomere B2 einzusetzen, die keine Säuregruppen tragen, aber mit Acrylsäure und ggf. den Monomeren B1 copolymerisierbar sind und nicht vernetzend wirken. Hierzu gehören beispielsweise monoethylenisch ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril, Methacrylnitril, die Amide der vorgenannten monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z.B. Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylamide wie N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Methylvinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam. Zu den Monomeren B2 zählen außerdem Vinylester gesättigter C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carbonsäuren wie Vinylformiat, Vinylacetat und Vinylpropionat, Alkylvinylether mit mindestens 2 C-Atomen in der Alkylgruppe, z. B. Ethylvinylether oder Butylvinylether, Ester monoethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, z. B. Ester aus einwertigen C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoholen und Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure, Acrylsäure- und Methacrylsäureester von alkoxylierten einwertigen, gesättigten Alkoholen, z. B. von Alkoholen mit 10 bis 25 C-Atomen, die mit 2 bis 200 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro Mol Alkohol umgesetzt worden sind, sowie Monoacrylsäureester und Monomethacrylsäureester von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, wobei die Molmassen (M<sub>n</sub>) der Polyalkylenglykole beispielsweise bis zu 2000 betragen können. Weiterhin geeignete Monomere B2 sind Styrol und alkylsubstituierte Styrole wie Ethylstyrol oder tert-Butylstyrol. Der Anteil der Monomere B2 an der Gesamtmonomermenge wird vorzugsweise 20 Gew.-% nicht überschreiten und macht, sofern erwünscht, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-% aus.

Als vernetzend wirkende Verbindungen C kommen solche Verbindungen in Betracht, die mindestens zwei, z. B. 2, 3, 4 oder 5 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisen. Diese Verbindungen werden auch als Vernetzermomere C1 bezeichnet. Beispiele für Verbindungen C1 sind N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylate und Polyethylenglykoldimethacrylate, die sich jeweils von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 106 bis 8500, vorzugsweise 400 bis 2000, ableiten, Trimethylolpropantriacyrlat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldimethacrylat, Butandioldiacrylat, Butandioldimethacrylat, Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Dipropylenglykoldiacrylat, Dipropylenglykoldimethacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Tripropylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat, Diacry-

late und Dimethacrylate von Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid, zwei-, drei-, vier- oder fünffach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte mehrwertige Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Dipentaerythrit, Ester monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren mit ethylenisch ungesättigten Alkoholen wie Allylalkohol, Cyclohexenol und Dicyclopentenylalkohol, z. B. Allylacrylat und Allylmethacrylat, weiterhin Triallylamin, Dialkyldiallylammoniumhalogenide wie Dimethyldiallylammoniumchlorid und Diethyldiallylammoniumchlorid, Tetraallylethylendiamin, Divinylbenzol, Diallylphthalat, Polyethylenglykoldivinylether von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichtes von 106 bis 4000, Trimethylolpropandiallylether, Butandioldivinylether, Pentaerythrittriallylether, Umsetzungsprodukte von 1 Mol Ethylenglykoldiglycidylether oder Polyethylenglykoldiglycidylether mit 2 Mol Pentaerythritoltriallylether oder Allylalkohol, und Divinylethylenharnstoff. Der Anteil der Monomere C1 an der zu polymerisierenden Monomermischung beträgt vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-% und insbesondere 0,2 bis 3 Gew.-%.

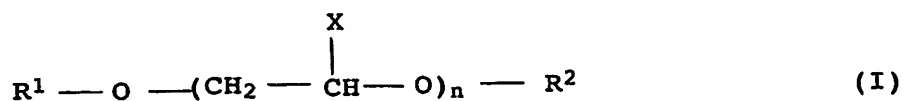
Als vernetzend wirkende Verbindungen C können ferner polyfunktionelle Verbindungen C2 fungieren, die wenigstens zwei z. B. 2, 3, 4 oder 5 funktionelle Gruppen aufweisen, die hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber der Carboxylgruppe des Polymers komplementär sind. Als Vernetzer C kommen auch vernetzend wirkende Monomere C3 in Betracht, die neben einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung wenigstens eine weitere gegenüber Carboxylgruppen komplementäre funktionelle Gruppe aufweisen. In Betracht kommen auch Polymere mit einer Vielzahl derartiger funktioneller Gruppen. Geeignete funktionelle Gruppen sind z.B. Hydroxyl-, Amino-, Epoxy- und Aziridingruppen, weiterhin Isocyanat-, Ester- und Amidogruppen sowie Alkyloxysilylgruppen. Zu den geeigneten Vernetzern dieses Typs zählen beispielsweise Aminoalkohole, wie Ethanolamin oder Triethanolamin, Di- und Polyole, wie 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, Polyglycerin, Propylenglykol, Polypropylenglykol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Polyvinylalkohol, Sorbit, Stärke, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Polyamine wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin und Polyethylenimine sowie Polyamine mit Molmassen von jeweils bis zu 4000000, Ester wie Sorbitanfettsäureester, ethoxylierte Sorbitanfettsäureester, Polyglycidylether wie Ethylenglykoldiglycidylether, Polyethylenglykol-diglycidylether, Glycerindiglycidylether, Glycerinpolyglycidylether, Diglycerinpolyglycidylether, Polyglycerinpolyglycidylether, Sorbitpolyglycidylether, Pentaerythritpolyglycidylether, Propylenglykoldiglycidylether und Polypropylenglykoldiglycidylether, Polyaziridinverbin-



dungen wie 2,2-Bishydroxymethylbutanol-tris[3-(1-aziridiny)-propionat], Diamide der Kohlensäure, wie 1,6-Hexamethylen-diethylenharnstoff, Diphenylmethan-bis-4,4'-N,N'-diethylenharnstoff, Halogenepoxyverbindungen, wie Epichlorhydrin und  $\alpha$ -Methylepifluorhydrin, Polyisocyanate, wie 2,4-Toluylendiisocyanat und Hexamethylen-diisocyanat, Alkylencarbonate wie 1,3-Dioxolan-2-on und 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on, weiterhin Bisoxazoline und Oxazolidone, Polyamidoamine sowie deren Umsetzungsprodukte mit Epichlorhydrin, ferner polyquaternäre Amine, wie Kondensationsprodukte von Dimethylamin mit Epichlorhydrin, Homo- und Copolymere von Diallyldimethylammoniumchlorid sowie Homo- und Copolymerisate von Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, die gegebenenfalls mit beispielsweise Methylchlorid quaterniert sind. Beispiele für Verbindungen C3 sind Hydroxyalkylacrylate und -methacrylate sowie Glycidylester der vorgenannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und ethylenisch ungesättigte Glycidylether.

Vorzugsweise umfassen die Monomere C wenigstens ein Monomer C1 in den obengenannten Mengen. Vorzugsweise erfolgt die Polymerisation in Abwesenheit von Verbindungen C2.

Geeignete Pfropfgrundlagen können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Hierzu zählen Stärken, d. h. native Stärken aus der Gruppe der Maisstärke, Kartoffelstärke, Weizenstärke, Reisstärke, Tapiokastärke, Sorghumstärke, Maniokstärke, Erbsenstärke oder deren Mischungen, modifizierte Stärken, Stärkeabbauprodukte, z. B. oxidativ, enzymatisch oder hydrolytisch abgebaute Stärken, Dextrine, z. B. Röst-dextrine sowie niedere Oligo- und Polysaccharide, z. B. Cyclodextrine mit 4 bis 8 Ringgliedern. Als Oligo- und Polysaccharide kommen weiterhin Cellulose, Stärke- und Cellulosederivate in Betracht. Ferner eignen sich Polyvinylalkohole, Homo- und Copolymere des N-Vinylpyrrolidons, Polyamine, Polyamide, hydrophile Polyester oder Polyalkylenoxide, insbesondere Polyethylenoxid und Polypropylenoxid. Geeignete Polyalkylenoxide weisen die allgemeine Formel I auf,



worin  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander für Wasserstoff;  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl;  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -Alkenyl, Aryl, insbesondere Phenyl; oder (Meth)acryl stehen; X für Wasserstoff oder Methyl und n für eine ganze Zahl von 1 bis 1000, insbesondere 10 bis 400 steht.

Als Polymerisationsreaktoren kommen die zur Herstellung üblichen Reaktoren, im Falle der Lösungspolymerisation insbesondere Bandedreaktoren, Extruder und Knetter, in Betracht (siehe "Modern Superabsorbent Polymer Technology", Kapitel 3.2.3). Die Polymerisate werden besonders bevorzugt nach einem kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Knetverfahren hergestellt.

Als Initiatoren kommen grundsätzlich alle Verbindungen in Betracht, die beim Erwärmen auf Polymerisationstemperatur unter Bildung von Radikalen zerfallen. Die Polymerisation kann auch durch Einwirkung energiereicher Strahlung, z. B. UV-Strahlung, in Gegenwart von Photoinitiatoren ausgelöst werden. Auch eine Initiierung der Polymerisation durch Einwirkung von Elektronenstrahlen auf die polymerisierbare, wässrige Mischung ist möglich.

Geeignete Initiatoren sind beispielsweise Peroxoverbindungen wie organische Peroxide, organische Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Persulfate, Perborate, Azoverbindungen und die sogenannten Redoxkatalysatoren. Bevorzugt werden wasserlösliche Initiatoren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Polymerisationsinitiatoren zu verwenden, z. B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperoxodisulfat. Geeignete organische Peroxide sind beispielsweise Acetylacetonperoxid, Methylethylketonperoxid, tert-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert-Amylperpivalat, tert-Butylperpivalat, tert-Butylperneohexanoat, tert-Butylperisobutytrat, tert-Butylper-2-ethylhexanoat, tert-Butylperisononanoat, tert-Butylpermaleat, tert-Butylperbenzoat, Di-(2-ethylhexyl)peroxidicarbonat, Dicyclohexylperoxidicarbonat, Di-(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxidicarbonat, Dimyristilperoxidicarbonat, Diacetylperoxydicarbonat, Allylperester, Cumylperoxyneodecanoat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat, Acetylcyclohexylsulfonylperoxid, Dilaurylperoxid, Dibenzoylperoxid und tert.-Amylperneodekanoat. Besonders geeignete Polymerisationsinitiatoren sind wasserlösliche Azostarter, z. B. 2,2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azo-bis-(N,N'-dimethylen)isobutyramidin-dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril, 2,2'-Azobis[2-(2'-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid und 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure). Die genannten Polymerisationsinitiatoren werden in üblichen Mengen eingesetzt, z.B. in Mengen von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren.

Die bevorzugten Redoxinitiatoren zählen zu den wasserlöslichen Initiatoren und enthalten als oxidierende Komponente mindestens eine der oben angegebenen Peroxoverbindungen und als reduzierende Komponente beispielsweise Ascorbinsäure, Glukose, Sorbose, Ammonium- oder Alkalimetallsulfit, -hydrogensulfit, -thiosulfat, -hy-

posulfit, -pyrosulfit oder -sulfid, Metallsalze, wie Eisen(II)-ionen oder Natriumhydroxymethylsulfoxylat. Vorzugsweise verwendet man als reduzierende Komponente des Redoxkatalysators Ascorbinsäure oder Natriumsulfit. Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzte Menge an Monomeren verwendet man beispielsweise  $3 \times 10^{-6}$  bis 1 Mol-% der reduzierenden Komponente des Redoxkatalysatorsystems und 0,001 bis 5,0 Mol-% der oxidierenden Komponente des Redoxkatalysators.

Wenn man die Polymerisation durch Einwirkung energiereicher Strahlung auslöst, verwendet man üblicherweise als Initiator sogenannte Photoinitiatoren.

Die Herstellung des Hydrogels in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann auch eine nachträgliche Vernetzung des Gels umfassen. Bei der nachträglichen Vernetzung (sog. Gelvernetzung) werden Polymere, die durch die Polymerisation von Acrylsäure und gegebenenfalls monoethylenisch ungesättigten Comonomeren B hergestellt wurden, mit Verbindungen C2 umgesetzt, die mindestens zwei gegenüber den Carboxylgruppen reaktive Gruppen aufweisen. Diese Umsetzung kann bei Raumtemperatur oder aber bei erhöhten Temperaturen bis zu 220 °C erfolgen. Zur nachträglichen Vernetzung (Gelvernetzung) werden die Vernetzer C2 den erhaltenen Polymeren in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 14 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Polymers, zugesetzt.

Die in Schritt a) erhaltenen Polymerisate fallen in der Regel als Hydrogele an. Ihr Feuchtigkeitsgehalt liegt in der Regel im Bereich 20 bis 80 Gew.-%. Das so erhaltene Hydrogel wird dann in an sich bekannter Weise in ein teilchenförmiges Hydrogel oder ein Hydrogel bildendes Pulver überführt.

Hierzu wird das bei der Polymerisation anfallende Hydrogel in der Regel zunächst nach bekannten Methoden zerkleinert. Die Grobzerkleinerung der Hydrogele erfolgt mittels üblicher Reiss- und/oder Schneidwerkzeuge, z. B. durch die Wirkung einer Austragspumpe im Falle der Polymerisation in einem zylindrischen Reaktor oder durch eine Schneidwalze oder Schneidwalzenkombination im Falle der Bandpolymerisation.

Sofern die Monomermischung in nicht neutralisierter Form eingesetzt wurde, kann man das erhaltene saure Polymerisat auf den gewünschten Neutralisationsgrad von in der Regel wenigstens 25 mol-%, vorzugsweise wenigstens 50 mol-%, insbesondere 90 bis 100 mol-%, bezogen auf Säuregruppen tragende Monomereinheiten, bringen. Alternativ kann die Einstellung des Neutralisationsgra-

des auch während der Polymerisation, z. B. im Knetter, vorgenommen werden.

Das so erhaltene, vorzugsweise neutralisierte oder teilweise neutralisierte Polymerisat wird anschließend bei erhöhter Temperatur, z. B. im Bereich von 80 °C bis 250 °C und insbesondere im Bereich von 100 °C bis 180 °C, nach bekannten Verfahren getrocknet (siehe "Modern Superabsorbent Polymer Technology" Kapitel 3.2.5). Hierbei erhält man die Polymerisate in Form von Pulvern oder Granulaten, die gegebenenfalls zur Einstellung der Partikelgröße noch mehreren Mahl- und Siebvorgängen unterworfen werden (siehe "Modern Superabsorbent Polymer Technology" Kapitel 3.2.6 und 3.2.7).

Vorzugsweise umfasst das erfindungsgemäße Verfahren eine Oberflächennachvernetzung. Die Oberflächennachvernetzung erfolgt in an sich bekannter Weise mit getrockneten, vorzugsweise gemahlten und abgesiebten Polymerpartikeln oder mit Hydrogelen. Zur Oberflächenvernetzung werden Verbindungen eingesetzt, die wenigstens zwei funktionelle Gruppen aufweisen, die mit den funktionellen Gruppen, vorzugsweise den Carboxylgruppen der in Schritt a) erhaltenen Polymere unter Vernetzung reagieren können (Nachvernetzungsmittel). Die funktionellen Gruppen können im Nachvernetzungsmittel in latenter Form vorliegen, d.h. sie werden erst unter den Reaktionsbedingungen der Oberflächennachvernetzung freigesetzt. Geeignete funktionelle Gruppen in Nachvernetzungsmitteln sind Hydroxylgruppen, Glycidylgruppen, Alkoxysilylgruppen, Aziridgruppen, primäre und sekundäre Aminogruppen, N-Methylolgruppen (= N-Hydroxymethylgruppen, N-CH<sub>2</sub>-OH-Gruppen), Oxazolidin-Gruppen, Harnstoff- und Thioharnstoffgruppen, gegebenenfalls reversibel blockierte Isocyanat-Gruppen sowie cyclische Carbonat-Gruppen wie in Ethylencarbonat. Zur Oberflächennachvernetzung werden die Nachvernetzungsmittel, vorzugsweise in Form einer wässrigen Lösung auf die Oberfläche der Polymerisat-Partikel aufgebracht. Die wässrige Lösung kann wassermischbare organische Lösungsmittel enthalten. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Ketone wie Aceton und Methylketon.

Geeignete Nachvernetzungsmittel sind beispielsweise:

- Di- oder Polyglycidylverbindungen wie Phosphonsäurediglycidylester oder Ethylenglykoldiglycidylether, Bischlorhydrine-ther von Polyalkylenglykolen,
- Alkoxysilylverbindungen,

## 20

- Polyaziridine, Aziridin-Einheiten enthaltende Verbindungen auf Basis von Polyethern oder substituierten Kohlenwasserstoffen, beispielsweise Bis-N-aziridinomethan,
- Polyamine oder Polyamidoamine sowie deren Umsetzungsprodukte mit Epichlorhydrin,
- Diole und Polyole, z.B. Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Methyltriglykol, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Polyethylenglykole mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_w$  von 200 – 10000, Di- und Polyglycerin, Pentaerythrit, Sorbit, die Oxethylate dieser Polyole sowie deren Ester mit Carbonsäuren oder mit Kohlensäure wie Ethylencarbonat oder Propylencarbonat,
- Kohlensäurederivate wie Harnstoff, Thioharnstoff, Guanidin, Dicyandiamid, 2-Oxazolidinon und dessen Derivate, Bisoxazolin, Polyoxazoline, Di- und Polyisocyanate,
- Di- und Poly-N-methylolverbindungen wie beispielsweise Methylenebis(N-methylol-methacrylamid) oder Melamin-Formaldehyd-Harze,
- Verbindungen mit zwei oder mehr blockierten Isocyanat-Gruppen wie beispielsweise Trimethylhexamethylen-diisocyanat blockiert mit 2,2,3,6-Tetramethyl-piperidinon-4.

In einer besondere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden solche Vernetzungsmittel eingesetzt, die mit den Carboxylgruppen des Polymerisats Estergruppen bilden. Beispiele hierfür sind die vorgenannten Diole und Polyole, deren Ester mit Carbonsäuren oder mit Kohlensäure sowie Di- und Polyglycidylverbindungen und deren Mischungen.

Bei Bedarf können saure Katalysatoren wie p-Toluolsulfonsäure, Phosphorsäure, Borsäure oder Ammoniumdihydrogenphosphat zugesetzt werden.

Das Aufbringen der Vernetzer-Lösung erfolgt bevorzugt durch Aufsprühen einer Lösung des Vernetzers in herkömmlichen Reaktionsmischern oder Misch- und Trocknungsanlagen wie beispielsweise Patterson-Kelly-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödige-Mischer, Schneckenmischer, Tellermischer, Wirbelschichtmischer und Schugimix. Nach Aufsprühen der Vernetzer-Lösung kann ein Temperaturbehandlungsschritt nachfolgen, bevorzugt in einem nachgeschalteten Trockner, bei einer Temperatur zwischen 80 und 230 °C, bevorzugt 80 bis 190 °C, und besonders bevorzugt zwischen 100 und 160 °C,

## 21

über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 6 Stunden, bevorzugt 10 Minuten bis 2 Stunden und besonders bevorzugt 10 Minuten bis 1 Stunde, wobei sowohl Spaltprodukte als auch Lösungsmittelanteile entfernt werden können. Die Trocknung kann aber auch im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen eines vorgewärmten Träergases.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen SAP auf Basis von Acrylsäure sind besonderes geruchsneutral, d.h. sie weisen anders als die bislang bekannten SAP nurmehr einen sehr schwachen oder keinen unangenehmen Geruch mehr auf. Sie sind daher insbesondere zur Herstellung von Hygieneartikeln geeignet.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch die nach diesem Verfahren erhältlichen SAP und deren Verwendung zur Herstellung von Hygieneartikeln wie Windeln, Inkontinenzeinlagen und -hosen, Tampons oder Damenbinden. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Hygieneartikel mit einem Absorptionskörper, der wenigstens ein erfindungsgemäßes wasserabsorbierendes Mittel enthält.

Der Aufbau und die Form von Hygieneartikeln, insbesondere Windeln, Binden und Inkontinenzeinlagen und -hosen für Erwachsene, ist allgemein bekannt und beispielsweise in der EP-A-0 316 518, der EP-A-0 202 127, der DE 19737434, der WO 00/65084, insbesondere S. 6-15, der WO 00/65348, insbesondere S. 4-17 und der WO 00/35502, insbesondere S. 3-9 beschrieben.

Typische Hygieneartikel in Form von Windeln, Binden und Inkontinenzeinlagen und -hosen umfassen:

- (A) eine obere flüssigkeitsdurchlässige Abdeckung
- (B) eine untere flüssigkeitsundurchlässige Schicht
- (C) einen zwischen (A) und (B) befindlichen Kern, enthaltend
  - (C1) 10 - 100 Gew.-% des erfindungsgemäßen SAP
  - (C2) 0 - 90 Gew.-% hydrophiles Fasermaterial
- (D) gegebenenfalls eine sich unmittelbar oberhalb und unterhalb des Kerns (C) sich befindende Tissueschicht und
- (E) gegebenenfalls eine zwischen (A) und (C) sich befindende Aufnahmeschicht.

Bei der flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung (A) handelt es sich um die Schicht, die direkten Hautkontakt hat. Das Material hierfür besteht hierbei aus üblichen synthetischen oder halbsynthetischen Fasern oder Filmen von Polyester, Polyolefine, Rayon oder natürlichen Fasern wie Baumwolle. Bei nichtgewebten Materialien sind die Fasern in der Regel durch Bindemittel wie Polyacrylate

zu verbinden. Bevorzugte Materialien sind Polyester, Rayon und deren Blends, Polyethylen und Polypropylen.

Die flüssigkeitsundurchlässige Schicht (B) besteht in der Regel aus einer Folie aus Polyethylen oder Polypropylen.

Der Kern (C) enthält neben dem erfindungsgemäßen Hydrogel-formendem Pfropfpolymer (C1) hydrophiles Fasermaterial (C2). Unter hydrophil ist zu verstehen, dass sich wässrige Flüssigkeiten schnell über die Faser verteilen. Für gewöhnlich ist das Fasermaterial Cellulose, modifizierte Cellulose, Rayon, Polyester wie Polyethylenterephthalat. Besonders bevorzugt werden Cellulosefasern wie Zellstoff. Die Fasern haben in der Regel einen Durchmesser von 1 bis 200 µm, bevorzugt 10 bis 100 µm. Darüber hinaus haben die Fasern eine Mindestlänge von 2 mm.

Der Anteil des hydrophilen Fasermaterials bezogen auf die Gesamtmenge des Kerns beträgt bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 70 Gew.-%.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Superabsorber sowie die unter deren Verwendung hergestellten Hygienartikel zeichnen sich überraschenderweise durch einen besonders geringen Eigengeruch aus. Sie sind daher ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung verdeutlichen, ohne jedoch einschränkend zu sein.

In allen Fällen wurde eine Reinacrylsäure eingesetzt, die aus einer nach dem Verfahren der DE-A 4308087 hergestellten Rohacrylsäure durch Kristallisation oder Destillation gewonnen wurde, wobei in allen Fällen der Gehalt an Diacrylsäure < 500 ppm, der Gehalt an aromatischen Aldehyden < 5 ppm und der Gehalt an Prozessinhibitoren < 5 ppm war.

#### Beispiel 1: Superabsorber I

Aus 1735 g einer Reinacrylsäure A mit einem Gehalt von 160 ppm Essigsäure und 30 ppm Propionsäure, hergestellt durch Kristallisation von Rohacrylsäure, 1445 g einer 50 gew.-%igen wässrigen Natronlauge und 2760 g Wasser wurde eine teilneutralisierte Acrylsäure/Natriumacrylat-Lösung hergestellt und in üblicher Weise durch Behandeln mit Stickstoff in einer Strippkolonne im Gegenstrom von Sauerstoff befreit. Die weitgehend sauerstofffreie Lösung wurde in einen Trogneter mit Mantelheizung (Typ LUK 8 der Fa. Werner & Pfleiderer) überführt und unter Durchmischung mit

## 23

7,8 g Polyethylenglykoldiacrylat versetzt. Der Reaktor wurde während der gesamten Reaktionsdauer mit Stickstoff überlagert. Bei eingeschalteten Rührwellen gab man zunächst 33,12 g Natriumperoxodisulfat als 15 gew.-%ige wässrige Lösung und anschließend 20,79 g Ascorbinsäure als 0,5 gew.-%ige Lösung zu. Nach Beendigung der Zugabe wurde der Inhalt des Kneters erhitzt (Temperatur der Heizflüssigkeit 74°C). Hierbei kam es zu einer spontanen Erwärmung des Kneteninhaltes und einer starken Zunahme der Viskosität. Sobald die maximale Temperatur des Knetereinhaltes überschritten war, stellte man die Heizung ab und ließ 15 min. nachpolymerisieren. Man kühlte den Inhalt des Kneters auf 50 bis 60°C ab, gab ihn in dünner Schicht auf ein Trocknungssieb und trocknete ihn 90 min. bei 160 °C. Anschließend zerkleinerte man das getrocknete Polymerisat durch Mahlen und Sieben auf eine Endkorngröße von 100 - 850 µm.

1,8 kg des so hergestellten Pulvers wurden in einem Lödige Pflugscharmischer mit 5 l Inhalt vorgelegt. Hierauf sprühte man innerhalb von 5 bis 10 min. eine Lösung von 1,4 g Ethylenglykoldiglycidylether in 59 g Wasser und 29 g 1,2-Propandiol. Man erwärmte auf 120°C und behielt die Temperatur 60 min. bei, wobei das Lösungsmittel abdestillierte. Anschließend kühlte man ab und siebte die Kornfraktion 100 - 850 µm ab.

#### Beispiel 2: Superabsorber II

Analog Beispiel 1 wurde ein Superabsorber II hergestellt, wobei man anstelle von Reinacrylsäure A eine durch Kristallisation gewonnene Reinacrylsäure B mit einem Gehalt von 240 ppm Essigsäure und 60 ppm Propionsäure einsetzte.

#### Beispiel 3: Superabsorber III

Analog Beispiel 1 wurde ein Superabsorber III hergestellt, wobei man anstelle von Reinacrylsäure A eine durch Destillation gewonnene Reinacrylsäure C mit einem Gehalt von 1200 ppm Essigsäure und 300 ppm Propionsäure einsetzte, wobei der Gehalt an Diacrylsäure < 500 ppm, der Gehalt an aromatischen Aldehyden < 5 ppm und der Gehalt an Prozessinhibitoren < 5 ppm war.

Die so hergestellten Superabsorber I bis III wurden anschließend einem Geruchstest unterworfen. Hierzu wurden jeweils 5 Proben à 15 g des jeweiligen Superabsorbers in gasdicht verschlossenen Probengefäßen 5 h bei 30 °C getempert. Anschließend wurde von 5 Testpersonen der Geruch der Probe nach einer Notenskala von 1 bis 5 bewertet, wobei 1 für keinen oder einen kaum wahrnehmbaren Eigengeruch, 2 für einen geringen, 3 für einen deutlichen 4 für ei-



nen starken und 5 für einen sehr starken Eigengeruch steht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1:

| Superab-<br>sorber | $\Sigma$ Säure <sup>1)</sup><br>[ppm] | Bewertung durch Testperson Nr. |   |   |   |   |
|--------------------|---------------------------------------|--------------------------------|---|---|---|---|
|                    |                                       | 1                              | 2 | 3 | 4 | 5 |
| I                  | 180                                   | 2                              | 1 | 1 | 1 | 1 |
| II                 | 300                                   | 2                              | 1 | 2 | 1 | 1 |
| III                | 1500                                  | 5                              | 3 | 4 | 3 | 4 |

1) Gesamtkonzentration von Essigsäure und Propionsäure, bezogen auf Acrylsäure

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, weisen erfindungsgemäß hergestellte Superabsorber keinen bzw. einen kaum wahrnehmbaren Eigengeruch auf, wohingegen der nicht erfindungsgemäße Superabsorber einen starken bis sehr starken Eigengeruch aufweist. Zudem wurde der Superabsorber III von allen Testpersonen als unangenehm riechend beurteilt.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines geruchsarmen, Hydrogel-bildenden Polymerisats auf Basis von Acrylsäure, umfassend die folgenden Schritte:
  - a) Herstellung eines polymeren Hydrogels durch radikalische Polymerisation einer wenigstens 50 Gew.-% Acrylsäure enthaltenden Monomierzusammensetzung in einem wässrigen Polymerisationsmedium und Überführen des Hydrogels in ein teilchenförmiges Hydrogel oder ein Hydrogel bildendes Pulver; und gegebenenfalls
  - b) Behandeln des teilchenförmigen Hydrogels oder des Hydrogel bildenden Pulvers mit einer vernetzend wirkenden Substanz, die wenigstens zwei gegenüber den Carboxylgruppen des Polymerisats reaktive funktionelle Gruppen, gegebenenfalls in latenter Form, aufweist;dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt a) eingesetzte Acrylsäure weniger als 400 ppm (Gewichtsanteile bezogen auf Acrylsäure) flüchtige, gesättigte Carbonsäuren, ausgewählt unter Essigsäure und Propionsäure, enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt a) eine Acrylsäure einsetzt, die durch eine ein- oder mehrstufige Kristallisation einer Roh-Acrylsäure mit einem Gehalt an Essigsäure und/oder Propionsäure im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-% gewonnen wurde.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt a) eine Acrylsäure einsetzt, die durch eine ein- oder mehrstufige Kristallisation der Rohacrylsäure bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 13 °C erhalten wurde.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Acrylsäure in Schritt a) in Form einer teilweise oder vollständig neutralisierten, wässrigen Acrylsäure-Lösung einsetzt.

## 26

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Vernetzungsmittel in Schritt c) ausgewählt ist aus Verbindungen, die mit den Carboxylgruppen des Polymerisats Estergruppen bilden.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt a) zu polymerisierende Monomermischung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht
  - 50 bis 99,99 Gew.-% Acrylsäure als Monomer A,
  - 0 bis 49,99 Gew.-% eines oder mehrerer mit Acrylsäure copolymerisierbarer, monoethylenisch ungesättigter Monomere B und
  - 0,01 bis 30 Gew.-% wenigstens einer vernetzend wirkenden Verbindung C umfasst.
7. Verwendung einer Acrylsäure mit einem Gehalt an Propionsäure und Essigsäure von weniger als 400 ppm zur Herstellung eines geruchsarmen, Hydrogel-bildenden Polymerisats auf Basis von Acrylsäure.
8. Hydrogel-bildendes Polymerisat, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.
9. Verwendung eines Hydrogel-bildenden Polymerisats nach Anspruch 8 zur Herstellung von Hygieneartikeln.
10. Hygieneartikel mit einem Absorptionskörper, der wenigstens ein Hydrogel-bildendes Polymerisat nach Anspruch 8 enthält.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 03/04945

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>IPC 7 C08F20/06 A61L15/00   |   |  |
|---|---|--|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |   |  |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC 7 C08F  |   |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched   |   |  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  |   |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>   |   |  |
| Category *  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                    | Relevant to claim No.  |
| A   | EP 0 574 260 A (NIPPON SHOKUBAI CO. LTD.)<br>15 December 1993 (1993-12-15)<br>cited in the application<br>claims 1,11 | 1  |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.   |   |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.  |   |  |
| <b>* Special categories of cited documents:</b>   |   |  |
| *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>*E* earlier document but published on or after the international filing date<br>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed   |   |  |
| *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.<br>*A* document member of the same patent family |   |  |
| Date of the actual completion of the international search<br>4 September 2003   |   | Date of mailing of the international search report<br>15/09/2003 |
| Name and mailing address of the ISA<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3010  |   | Authorized officer<br>Cauwenberg, C                              |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/04945

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date         |
|---|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| EP 574260                                 | A                   | 15-12-1993                 | JP 3357093 B2 16-12-2002    |
|   |                     |                            | JP 6122707 A 06-05-1994     |
|   |                     |                            | DE 69323652 D1 08-04-1999   |
|   |                     |                            | DE 69323652 T2 09-09-1999   |
|   |                     |                            | EP 0574260 A1 15-12-1993    |
|   |                     |                            | EP 0878488 A2 18-11-1998    |
|   |                     |                            | JP 3349768 B2 25-11-2002    |
|   |                     |                            | JP 6056931 A 01-03-1994     |
|   |                     |                            | JP 2002302513 A 18-10-2002  |
|   |                     |                            | KR 165136 B1 20-03-1999     |
|   |                     |                            | US 2002161132 A1 31-10-2002 |
|   |                     |                            | US 6388000 B1 14-05-2002    |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/04945

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08F20/06 A61L15/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                        | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A          | EP 0 574 260 A (NIPPON SHOKUBAI CO. LTD.)<br>15. Dezember 1993 (1993-12-15)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Ansprüche 1,11 | 1                  |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belagt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. September 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/09/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cauwenberg, C

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 03/04945

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 574260 A  | 15-12-1993                    | JP 3357093 B2                     | 16-12-2002                    |
|  |                               | JP 6122707 A                      | 06-05-1994                    |
|  |                               | DE 69323652 D1                    | 08-04-1999                    |
|  |                               | DE 69323652 T2                    | 09-09-1999                    |
|  |                               | EP 0574260 A1                     | 15-12-1993                    |
|  |                               | EP 0878488 A2                     | 18-11-1998                    |
|  |                               | JP 3349768 B2                     | 25-11-2002                    |
|  |                               | JP 6056931 A                      | 01-03-1994                    |
|  |                               | JP 2002302513 A                   | 18-10-2002                    |
|  |                               | KR 165136 B1                      | 20-03-1999                    |
|  |                               | US 2002161132 A1                  | 31-10-2002                    |
|  |                               | US 6388000 B1                     | 14-05-2002                    |